

PRODUCTION OF SILICON CARBIDE

Patent number: JP60016811
Publication date: 1985-01-28
Inventor: KAMITORI TOSHIO; others: 01
Applicant: TOYODA CHUO KENKYUSHO KK
Classification:
- **International:** C01B31/36
- **European:**
Application number: JP19830125887 19830711
Priority number(s):

Abstract of JP60016811

PURPOSE: To produce high-purity silicon carbide having excellent high-temperature strength, by removing the impurity elements from rice chaff by acid treatment, burning the chaff, and carbonizing the ash in a nonoxidative atmosphere.

CONSTITUTION: Chaff is washed with water, immersed in an acidic solution of 0.01-1N for 1-20hr to remove the impurity elements such as Na, K, Ca, Mg, Mn, Al, Fe, etc. from the chaff, and heated in a nonoxidative atmosphere at 300-600 deg.C for 3-5hr to remove the tarry substance of the chaff and isolate the carbon. The SiO₂ existing in the chaff ash is reduced with carbon by heating in a nonoxidative atmosphere having an oxygen content of ≤ 100 ppm at 1,300- 1,600 deg.C for 1-5hr to obtain the objective silicon carbide.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—16811

⑤ Int. Cl.⁴
C 01 B 31/36

識別記号

庁内整理番号
7344—4G

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 炭化珪素の製造方法

⑮ 特 願 昭58—125887

⑯ 出 願 昭58(1983)7月11日

⑰ 発 明 者 神取利男
瀬戸市東山町1丁目129番地の1
0

⑱ 発 明 者 杉浦正治

愛知県愛知郡東郷町春木台1丁
目17番地の7⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫
字横道41番地の1

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋祥泰 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

炭化珪素の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粗殻を酸性溶液に浸漬して不純物元素を除去する酸処理工程と、該酸処理した粗殻を加熱して炭素化合物とする灰化工程と、該灰化した粗殻中の珪素を非酸化性雰囲気中で加熱して炭化する炭化工程とから成ることを特徴とする炭化珪素の製造方法。

(2) 灰化工程における加熱温度は、800ないし600℃であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の炭化珪素の製造方法。

(3) 炭化工程における加熱温度は、1,800ないし1,600℃であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の炭化珪素の製造方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、粗殻から高純度の炭化珪素を得る方法に関するものである。

現在、炭化珪素は、ガスタービン等の耐高温構造用材料として各方面で検討がなされており、将来広く使用されるセラミック材料の一つとして有望視されているものである。

従来から炭化珪素の合成法としては、種々のものが提案され、また検討されている。

これらには、たとえば

- (1) 金属珪素粉末を炭化する方法、
- (2) 四塩化珪素とシランを原料として、気相反応させる方法、

(3) 二酸化珪素と炭素との混合物を^{非酸化性}雰囲気中で加熱し、珪素を還元・炭化する方法、等がある。

上記の中、特に上記(3)の方法は、資源的に豊富な二酸化珪素を用いるため、工業的に有利である。しかして、この方法の具体的なものの1つに、二酸化珪素原料としてこのものを比較的多量に含有する粗殻を用いる方法がある。この方法は粗殻中の有機物を灰化し、これにより得られた炭素化合物を非酸化性雰囲気中で加熱することにより、炭化珪素

化物中の二酸化珪素を炭化して炭化珪素とするものである。この方法によると、二酸化珪素と炭素とを混合する工程を省略できたり、炭化珪素の粒度を容易に調整できる等の利点がある。

しかしながら、粗殻中には、珪素以外にカルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、マンガン、アルミニウム等の元素が含まれている。しかして、粗殻を原料として得られる炭化珪素は、これらの元素が不純物として含まれ、該炭化珪素で製作した成形品の強度を低下させる欠点を有する。通常、これらの不純物元素は、酸化物で存在し、特に高温での強度の低下が顕著となる。

本発明者らは、粗殻を原料とした炭化珪素の、上記欠点を克服することを目的に、鋭意研究を進めた結果、本発明を為すに至つたのである。

本発明は、粗殻を酸性溶液に浸漬して不純物元素を除去するための酸処理工程と、該酸処理した粗殻を炭素化合物とする灰化工程と、該灰化した粗殻中の珪素を炭化する炭化工程とからなることを特徴とする炭化珪素の製造方法である。

粗殻を酸性溶液に浸漬する。ここで用いる酸性溶液は塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、蟻酸、酢酸、酒石酸等の有機酸の溶液状のものである。

これらの酸性溶液の酸濃度は0.01~1.0規定の範囲が、不純物除去、取り扱い上から望ましい。

粗殻を上記酸性溶液に浸漬すると、該粗殻に含まれているナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、アルミ、鉄等、珪素以外の金属元素が金属塩となつて、該酸性溶液中へと溶出する。またこのとき、該粗殻に付着している汚れ等も除去することができる。

なお、上記溶出、除去を促進させるために、攪拌機を用いることも有効である。

上記浸漬時間としては、酸性溶液の濃度によつて異なるが、1~20時間程度が望ましい。1時間以内では、不純物元素を十分に除去することができず、また、20時間以上浸漬しても不純物元素の除去割合は増加しない。

以上のようにして、粗殻を所望の時間浸漬したのち、該酸性溶液から取り出し、次工程である灰

化工程を施す。本発明によれば、炭化珪素の原料である粗殻を酸性溶液に、短時間浸漬するという極く簡単な操作を行なうだけで、粗殻中の不純物元素を除去することが可能である。それ故、本発明により得られる炭化珪素は、カルシウム等の不純物元素含有量が極く少量となり、これを焼結品とした場合には、優れた高温強度を保有する。

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明において用いる粗殻は、籾から、籾の中身である玄米を取り除いた残部である。該粗殻は水稻、陸稻、いずれの稻から収穫した籾から得たものでもよい。

該粗殻には、二酸化珪素が約20重量パーセント含まれており、その他、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属元素を含有している。

通常、上記粗殻には、泥等の汚れが付着している。このため、本発明において使う粗殻を水洗しておくのが望ましい。

まず、本発明における第一工程として、上記粗

化工程を施す。

なお、このとき、該粗殻に付着している余分の酸性溶液を消浄水で洗い流してもよい。

本発明における灰化工程では、上記酸処理工程を施した粗殻を、非酸化性の雰囲気中で加熱し、該粗殻に含まれているタール状物質等を除去するとともに、二酸化珪素用還元剤としての炭素を遊離せしめる。

該灰化工程における加熱条件は、300~600℃の範囲の温度で3~5時間保持するのがよい。該灰化工程を施すことによつて、粗殻から有機物質が揮散するために、該粗殻は約50%の重量減少が生じる。

なお、上記酸処理工程と灰化工程とを、上記と逆に、すなわち、炭化工程を施したのち酸処理工程を施しても、不純物元素を十分に除去することができる。

次に、灰化した粗殻に炭化工程を施す。該炭化工程において、灰化した粗殻に含まれる二酸化珪素を、同じく該粗殻に含まれる炭素によつて還元

し、炭化珪素が生成する。

尚、該炭化工程において、灰化した粗穀に別の炭素源（例えば、炭素粉末、フェノール、エポキシ等の樹脂等）と共に加熱することも可能である。

該炭化工程における処理条件は、非酸化性雰囲気中（酸素含有量100ppm以下が望ましい。）で1,300～1,600℃の範囲内の温度で、1～5時間加熱するのがよい。

本発明により得られる炭化珪素は、本発明における酸処理工程を施していない粗穀を原料として得たものより、不純物元素含有量が頗る低い。特に、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、リンの含有量低下が著しい。従つて、本発明により得た上記炭化珪素は、焼結助剤を添加して無加圧焼結して得た成形品は優れた高温強度を保有する。

なお、本発明における粗穀としては、稲以外の稲科の植物たとえば麦、粟、稗等の穀も、使用することができる。

以下、本発明の実施例を示す。

実施例1

第1表の試験番号1～19に示す酸性溶液を0.8リットルずつ用意し、これらの酸性溶液に、南知多産の稲より収穫した粗穀を15gずつ浸漬し室温で1時間放置した。

なお、このとき、該粗穀に付着している気泡を除去するため、一時的に酸性溶液を攪拌した。

これらの酸性溶液は、上記粗穀を浸漬すると、いずれも黄色ないし黄褐色に変色した。

その後、それぞれの酸性溶液から粗穀を取り出し、篩に移して、水道水を振りかけ、余分の酸性溶液を洗い流した。

次に、上記酸処理した粗穀を、温度100℃で15時間乾燥したのち、蓋付磁性坩堝に入れ、電気炉中で温度300℃、5時間加熱し、該粗穀を灰化せしめた。さらに、上記の灰化した粗穀1.0gを充填した黒鉛ポート（内寸法70×15×10mm）を管状シリコニット炉中に入れた。

そして該管状シリコニット炉中へアルゴンガスを毎分2.0リットル（標準状態換算）の割合で流

しながら、上記黒鉛ポートを温度1,450℃で、5時間加熱することにより、炭素と炭化珪素の混合物を得た。

該混合物を、さらに大気中で温度650℃、5時間加熱して、残留炭素を除去し、緑色の炭化珪素（試験番号1～19）を得た。

一方、比較例として、上記酸処理工程を行わない粗穀に、上記の灰化工程、炭化工程を施し、比較用炭化珪素（試験番号C1）を得た。

上記炭化珪素中の不純物元素をプラズマ発光分析により調べた。その結果を第1表に示す。

この結果から明らかなように、同表中の酸を使って酸処理工程を施した粗穀から製造した炭化珪素は、酸処理工程を施していない粗穀から製造した炭化珪素よりも不純物元素含有量が極めて低くなっている。

以下空白

第1表

| 試験 番号 | 酸性溶液 | | 不純物金属元素含有量 (×10 ⁻¹ wt.%) | | | | | | | | | |
|----------|------|-----------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|--|
| | 酸 | 濃度 (N) | Na | K | Ca | Fe | Al | Mg | Mn | P | 合計 | |
| 1 | 塩酸 | 1.2 | 0.0 | 0.7 | 4.0 | 0.8 | 11.0 | 2.0 | 0.8 | 0.8 | 19.0 | |
| 2 | 〃 | 8 | 〃 | 0.9 | 0.9 | 16.0 | 88.0 | 5.0 | 0.6 | 0.4 | 57.0 | |
| 3 | 〃 | 1.2 | 〃 | 5.0 | 1.6 | 18.0 | 88.0 | 6.0 | 10.0 | 7.0 | 81.0 | |
| 4 | 硝酸 | 1.4 | 〃 | 0.7 | 0.4 | 2.0 | 6.0 | 2.0 | 0.8 | — | 11.0 | |
| 5 | 〃 | 7 | 〃 | 1.0 | 0.7 | 11.0 | 18.0 | 2.0 | 0.8 | 0.5 | 35.0 | |
| 6 | 〃 | 1.4 | 〃 | 8.0 | 2.0 | 12.0 | 24.0 | 6.0 | 12.0 | 8.0 | 62.0 | |
| 7 | 硫酸 | 8.6 | 〃 | 0.7 | 0.7 | 2.0 | 7.0 | 2.0 | 0.2 | — | 18.0 | |
| 8 | 〃 | 1.8 | 〃 | 0.9 | 1.0 | 8.0 | 11.0 | 8.0 | 0.8 | — | 25.0 | |
| 9 | 〃 | 8.6 | 〃 | 2.0 | 2.0 | 12.0 | 28.0 | 6.0 | 11.0 | — | 56.0 | |
| 10 | しゅう酸 | 8 | 〃 | 1.0 | 7.0 | 12.0 | 22.0 | 5.0 | 1.0 | — | 48.0 | |
| 11 | 〃 | 1.6 | 0.1 | 8.0 | 8.0 | 15.0 | 36.0 | 7.0 | 12.0 | 1.1 | 82.0 | |
| 12 | 酢酸 | 16.7 | 0.0 | 9.0 | 2.0 | 5.0 | 16.0 | 2.0 | 0.8 | 1.2 | 36.0 | |
| 13 | 〃 | 8.3 | 〃 | 4.0 | 6.0 | 14.0 | 28.0 | 5.0 | 1.0 | 1.0 | 54.0 | |
| 14 | 〃 | 1.7 | 0.2 | 5.0 | 6.0 | 12.0 | 17.0 | 5.0 | 1.0 | 1.0 | 47.0 | |
| 15 | 蟻酸 | 2.0 | 0.0 | 0.8 | 0.7 | 15.0 | 28.0 | 1.0 | 0.5 | — | 41.0 | |
| 16 | 〃 | 1.0 | 〃 | 1.0 | 2.0 | 16.0 | 81.0 | 8.0 | 0.5 | — | 54.0 | |
| 17 | 〃 | 2 | 0.1 | 4.0 | 8.0 | 16.0 | 82.0 | 6.0 | 1.0 | 1.0 | 68.0 | |
| 18 | 酒石酸 | 8.8 | 0.0 | 1.0 | 4.0 | 14.0 | 22.0 | 6.0 | 0.9 | 2.0 | 50.0 | |
| 19 | 〃 | 0.7 | 0.5 | 10.0 | 4.0 | 17.0 | 84.0 | 6.0 | 1.0 | 0.6 | 78.0 | |
| C-1 | 水洗のみ | | 8.0 | 15.0 | 20.0 | 18.0 | 40.0 | 26.0 | 18.0 | 20.0 | 165.0 | |

また、上記本実施例の試験番号1により得た炭化珪素の物質同定を、コバルト K α 線をを用いたX線回析法により、実施した。

該X線回析法により得られたX線回析図を因に示す。該物質同定試験の結果、上記炭化珪素は、その80%以上がB型炭化珪素であることを確認した。

実施例2

実施例1で用いたのと同じ粒殻150gを蓋付きの磁性坩堝の中に入れ、ニクロム抵抗炉中で、温度800℃で5時間加熱し、該粒殻を炭化した。

一方、塩酸(HCl:86wt%含有)を水道水で希釈し、第2表の試験番号20~26に示す7種類の酸性溶液を得た。これらの酸性溶液に、上記炭化処理した粒殻を7等分して浸漬し、2時間放置した。

次に、それぞれの粒殻を酸性溶液より取り出し、水洗、乾燥の後、実施例1と同条件の炭化工程を施し、余分の炭素を除去することにより、7種類の炭化珪素を得た。

その後、これらの炭化珪素について、プラズマ発光分析により不純物元素含有量を調査した。その結果を第2表に示す。これらの結果より、炭化工程を施してから、酸処理工程を施しても、得られた炭化珪素中の不純物元素は極く少量になっていることがわかる。

また、実施例1と同じく、物質同定を行なった結果、80%以上がB型炭化珪素であることを確認した。

第2表

| 試験 番号 | 酸性溶液 | | 不純物金属元素含有量(×10 ⁻² wt%) | | | | | | | | |
|----------|------|-----------|-----------------------------------|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|------|
| | 酸 | 濃度 (N) | Na | K | Ca | Fe | Al | Mg | Mn | P | 合計 |
| 20 | 塩酸 | 12 | 0.0 | 0.8 | 0.5 | 5.0 | 11.0 | 1.0 | 0.2 | 4.0 | 28.0 |
| 21 | • | 9 | • | 0.9 | 0.7 | 11.0 | 81.0 | 4.0 | 0.4 | 2.0 | 50.0 |
| 22 | • | 6 | • | 0.9 | 0.8 | 17.0 | 86.0 | 4.0 | 0.6 | 2.0 | 61.0 |
| 23 | • | 4 | • | 1.0 | 1.0 | 15.0 | 88.0 | 5.0 | 0.7 | 5.0 | 66.0 |
| 24 | • | 1.2 | • | 4.0 | 2.0 | 19.0 | 85.0 | 6.0 | 1.0 | 1.0 | 68.0 |
| 25 | • | 0.12 | 0.2 | 5.0 | 2.0 | 18.0 | 27.0 | 5.0 | 0.7 | 2.0 | 58.0 |
| 26 | • | 0.012 | 0.5 | 7.0 | 4.0 | 12.0 | 19.0 | 1.0 | 1.0 | 4.0 | 41.0 |

4. 図面の簡単な説明

図は、本発明の実施例によつて得た炭化珪素について測定したX線回析図である。

出願人 株式会社 豊田中央研究所

代理人 弁理士 高橋 祥 泰

弁理士 高橋 克 彦

弁理士 杉 本 勝

